Feuchtigkeitsbestimmungen
auf kalorimetrische Methode

Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann - Wolfgang - Goethe - Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von

Paul Kothe
aus Königslutter

Druck E. Appelhans & Comp., G. m. b. H., Braunschweig, Kalenwall 3
1935

Referent: Professor Dr. F. Linke

Tag der mündlichen Prüfung: 18. November 1935

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht

A. Theoretische Betrachtungen. Seite

Die Veranlassung zur Ausarbeitung einer neuen Feuchtigkeitsmeßmethode 5
Die Versuchsanordnung 6
Die Meßgrößen 7
Fehlereinflüsse und Korrektionen 8
Die Meßgrößen und ihr Fehlereinfluß 14
Bestimmung des Wasserdampfgehaltes bei übersättigter Luft 19

B. Die Experimente und ihre Ergebnisse.

Voruntersuchungen und Kontrollmessungen 22
Erste Feuchtigkeitsmessungen im Laboratorium 23
Versuche während einer Freiballonfahrt 24
Weitere Feuchtigkeitsmessungen im Laboratorium . . 26
Schlußbetrachtungen 27
Abbildungen 29
Lebenslauf 31

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547409_0063

A. Theoretische Betrachtungen

Die Feuchtigkeitsmessungen in der Atmosphäre lassen zweifelsohne noch sehr zu wünschen übrig. Bei Übersättigungen versagen bisher alle Meßmethoden.

W. Kopp hat nach einigen Cumulusflügen sich näher mit der Frage der Übersättigung beschäftigt.[1]) Er fand dabei in cumulis niedrigere Temperaturen als in der umgebenden Luft, trotzdem seines Erachtens die Cumuli ihr Gleichgewichtsniveau noch nicht überschritten hatten. Niedrigere Temperaturen bedingen eine verhältnismäßig größere Dichte. Die Dichte im Cu kann jedoch, solange die Wolke sich im Aufsteigen oder im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft befindet, höchstens die der Luft in der Umgebung erreichen. Unter der ungünstigen Voraussetzung gleicher Dichte nimmt Kopp einen sehr hohen Wasserdampfgehalt der Wolke an, so daß die Dichtedifferenz, infolge der verschiedenen Temperaturen, durch das geringere spez. Gewicht des Wasserdampfes ausgeglichen ist. Unter dieser Annahme kommt Kopp zu einem Wasserdampfgehalt, der einer Übersättigung bis zu 500 Prozent entspricht.

W. Findeisen rechnet nach der Diffusionstheorie möglichen Übersättigung, indem er von der Überlegung ausgeht, daß bei aufsteigendem Cumulus infolge adiabatischer Temperaturerniedrigung ständig Wasserdampf überschüssig wird. Dieser Wasserdampf kann nur in endlicher Zeit an den Tropfen in der Wolke kondensieren. Es bildet sich so eine Wasserdampfübersättigung, deren Größe von dem Diffusionsaustausch zwischen Luft und den in der Wolke suspendierten Tropfen abhängig ist. Die Ergebnisse zeigen viel geringere Übersättigungen, als sie Kopp fand.[2])

Eine exakte physikalische Dampfdruckmessung in übersättigten Gebieten ist sehr schwierig. — Eine Bestimmung mit dem Psychrometer versagt, da eine Kondensation des überschüssigen Wasserdampfes an beiden Thermometern stattfindet. Mit dem Haarhygrometer sind wohl Übersättigungen festgestellt. Doch ist das Ergebnis, wenn man eine Genauigkeit von wenigstens 5 Prozent verlangt, durchaus nicht hinreichend.[3]) Das Haarhygrometer zeigte im Höchstfall 107 Prozent relative Feuchtigkeit an.

---

[1]) W. Kopp, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. 16, S. 173. 1932.

[2]) W. Findeisen, ebenda 20, S. 157. 1933.

[3]) s. z. B. Bongards-Feuchtigkeitsmessungen 1926. S. 267.

Schließlich sind Absorptionsmessungen des Wasserdampfes nicht hinreichend, da wir den bereits in der Wolke kondensierten Wasserdampf in Form von flüssigem Wasser im Absorptionsgefäß mitwägen. Damit wird die Methode als Wasserdampfbestimmung unbrauchbar — das kondensierte Wasser würde eine Erhöhung des Wasserdampfgehalts vortäuschen.

Aufgabe: Es muß somit eine Methode ausgearbeitet werden, die — unabhängig vom kondensierten Wasser — Wasserdampfbestimmungen auch im Gebiet der Übersättigung erlaubt.

Zu diesem Zweck soll, auf einen Vorschlag von Dr. H. G. Müller hin, die hohe Kondensationswärme des Wassers ausgenutzt werden. — Der Wasserdampf soll beim Durchfluß durch ein Kalorimeter kondensiert werden und dabei seine Kondensationswärme an das Kalorimeter abgeben. Diese Wärmemenge ruft eine Temperaturerhöhung im Kalorimeter hervor. Aus der Temperaturerhöhung läßt sich die Menge des kondensierten Wasserdampfs berechnen. Ist weiterhin die Gesamtmenge der durchfließenden Luft bekannt, so können wir den Wasserdampfgehalt pro Kubikmeter berechnen. Ein Einfluß des bereits in das Kalorimeter eintretenden kondensierten Wassers ist somit ausgeschaltet.

Herr Prof. Wigand stellte mir die Aufgabe, diesen Gedanken durch Bau einer entsprechenden Apparatur auszuarbeiten!

Versuchsanordnung: Das Prinzip der Anordnung zeigt Fig. 1. Die zu untersuchende Luft wird anstatt durch das übliche Rohrgewinde durch einen Teil eines Autokühlers gesogen, der einen genügend schnellen Temperaturausgleich ermöglicht und eine hinreichend große Oberfläche zur Kondensation bietet. Zur Wärmeisolation benutzte ich ein Dewargefäß, als Kühlflüssigkeit — wegen seiner geringen spezifischen Wärme — Toluol ($c = 0{,}4$). Die durch den Kühler fließende Luft wird somit auf Kalorimetertemperatur abgekühlt.

Die Temperaturmessung geschieht mittels Platinwiderstandsthermometer in Brückenschaltung. Zur Luftzuführung ins Kalorimeter dienen zwei auf den Kühler gelötete Schlauchansätze. Diese führen durch einen doppelten Deckel hindurch, der das ganze Kalorimeter nach außen hin abschließt. Nach dem Durchfluß durch das Kalorimeter gelangt die Luft zu ihrer Mengenbestimmung in eine Gasuhr.

Es wird, falls Sättigung der Luft im Kalorimeter erreicht wird, der überschüssige Wasserdampf sich kondensieren. Bei der Kondensation wird Wärme frei (Kondensationswärme), die nun das ganze Kalorimeter erwärmt. — Ist die Wärmekapazität des Kalorimeters bekannt, so läßt sich daraus die zugeführte Wärmemenge (Q) berechnen. Mittels eines Rotameters oder einer Gasuhr wird die durchgesaugte Luftmenge bestimmt. Wir kennen die Kondensationswärme des Wassers, aus Wärmekapazität (Wasserwert = Ww) und Temperaturerhöhung des Kalorimeters ($d\tau$) die gesamte freiwerdende Wärme-

menge (Q). Es läßt sich daraus die Menge des kondensierten Wassers bestimmen — wir erhalten so den Wasserdampfgehalt der Luft in v cm³ Luft. — Neben die Volumenbestimmung tritt als Hauptsache also die Temperaturbestimmung des Kalorimeters. Als am zweckmäßigsten erwies sich zur Temperaturbestimmung das Platinwiderstandsthermometer, da beim Gebrauch von Thermoelementen das Toluol alle Isolierungen zerfraß, und so nicht die Möglichkeit exakter Nullpunktsbestimmung bestand. Der Platindraht ist isoliert durch kleine Glasröhrchen mehrmals um den Kühler gewickelt. Dadurch erhält man die Mitteltemperatur im Kalorimeter mit genügender Genauigkeit. Ein Rührwerk ist so überflüssig. Der Platindraht wurde in Brückenschaltung benutzt; so kann durch ein empfindliches Galvanometer seine Widerstandsänderung selbst bei ganz kleinen Temperaturänderungen (kleiner als 0,01°) bestimmt werden. Es wurde physikalisch reiner Platindraht verwandt von 0,07 mm Durchmesser, seine Länge betrug etwa $3^1/_2$ m, sein Widerstand etwa 100 Ohm. Seine technische Empfindlichkeit machte durch Verletzung des Drahtes Erneuerungen notwendig, somit neue Eichungen. Auch die Kühlflüssigkeit mußte erneuert werden, somit waren neue Bestimmungen der Wärmekapazität des ganzen Kalorimeters erforderlich. Die in der Arbeit auftretenden Änderungen in der Wärmekapazität des Kalorimeters und in den Widerstandswerten des Platindrahtes bei bestimmten Temperaturen mögen durch solche Erneuerungen im zeitlichen Verlauf der Arbeit erklärt sein.

Zur Vermeidung zu starker Temperaturschichtung im Kalorimeter wurde dies dauernd leicht geschüttelt.

Die Meßgrößen: Es möge Luft von t° und x Prozent relativer Feuchtigkeit (Rf) durchs Kalorimeter gesaugt werden (Menge = v cm³); diese kühlt sich auf Kalorimetertemperatur (τ°) ab und gibt dabei an das Kalorimeter Q_1 gkal ab:

$$Q_1 = v \,.\, s_t \,.\, c_p \,(t - \tau) \text{ gkal} \qquad \text{(Gg. 1)}$$

Hierin bedeuten:

v — das Volumen der durchgesaugten Luft,

s_t — das spezifische Gewicht der Luft bei t°,

c_p — die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Druck,

$(t - \tau)$ — Temperaturdifferenz zwischen Außenluft und Kalorimeter.

Die eintretende Luft enthält in v cm³ — f gr Wasserdampf bei t° C. Im Kalorimeter bei τ° C und Sättigung können v cm³ nur noch f'_τ gr Wasserdampf enthalten. Aller übriger Wasserdampf wird kondensieren: $= (f - f'_\tau)$ gr.

Die Kondensationswärme sei D gkal. Es tritt also als zweites die Kondensationswärme von $(f - f'_\tau)$ gr. Wasserdampf auf: $Q_2 = (f - f'_\tau) \cdot D$ gk. Liegt die Kalorimetertemperatur unter 0° C, kommt noch die Schmelzwärme hinzu, da dann der kondensierte Wasserdampf noch gefriert:

$$Q_2 = (f - f'_\tau) \,.\, (D + w) \text{ gkal.} \qquad \text{(Gg. 2)}$$

Die Temperaturzunahme im Kalorimeter wird also verursacht durch die gesamte Wärmezufuhr: $Q = Q_1 + Q_2$, also

$$Q = v \cdot s_t \cdot c_p \, (t - \tau) + (f - f_\tau) \, (D + w) \text{ gkal.} \qquad \text{(Gg. 3)}$$

Experimentell wird dies Q bestimmt durch das Produkt aus der Wärmekapazität bei der Kalorimetertemperatur τ^0 und der durch Wärmezufuhr verursachten Temperaturerhöhung des Kalorimeters $- d\tau$.

Also ist

$$Q = Ww \cdot d\tau \qquad \text{(Gg. 4)}$$

Es werden experimentell bestimmt:

die durchfließende Luftmenge	v
die Temperatur der Außenluft	t
die Kalorimetertemperatur	τ
die kalorimetrische Erwärmung	$d\tau$

Weiterhin wird gebraucht:

die spezifische Wärme der Luft	c_p
das spezifische Gewicht der Luft	s_t
der Wasserdampfgehalt in v cm^3 Luft bei τ^0 C und Sättigung	f_τ
die Kondensationswärme	D
die Schmelzwärme	w

Die letzten Größen werden aus Tabellen entnommen. Die Wärmekapazität des Kalorimeters (Ww) wird vorher experimentell bestimmt. Somit läßt sich der Wasserdampfgehalt in v cm^3 Luft (f) als einzige Unbekannte bestimmen.

Es sei F die absolute Feuchtigkeit — also gr Wasserdampf/cbm Luft,

F' sei die absolute Feuchte bei Sättigung — beides bei der Temperatur der Außenluft t^0 C.

Die zu suchende relative Feuchtigkeit (Rf) ist dann: $Rf = \frac{F}{F'}$

Da wir in obiger Gg. 3 in c—g—s-Einheiten rechnen, die absolute Feuchtigkeit aber in gr/cbm angegeben wird, haben wir bei der Bestimmung von F nicht das Volumen der Luft (v) in cm^3 anzugeben, sondern in v. 10^{-6} cbm. Es ist also die absolute Feuchtigkeit $F = \frac{f}{v} \cdot 10^6$ gr/cbm, also die relative Feuchtigkeit:

$$Rf = \frac{f}{v \cdot F'} \cdot 10^6 \qquad \text{(Gg. 5)}$$

Das ist der Weg, der zu beschreiten ist. Es treten aber dann einige Fehlermöglichkeiten auf, die nun näher zu erörtern sind.

Fehlermöglichkeiten-Korrektionen:

1. Das Kalorimeter wird mit einem doppeltem Deckel, der oben am Kühler befestigt ist, verschlossen, doch ragen aus ihm die beiden

Messingschlauchansätze heraus, die der Luftzufuhr dienen. Durch den Deckel und die Schlauchansätze beobachten wir eine Wärmeleitung von außen ins Kalorimeter, die von der Temperaturdifferenz zwischen Außenluft und Kalorimeter abhängig ist.

2. Es ist mit Versuchsschluß bei der Endablesung erst völlige Durchmischung abzuwarten. Die Erwärmung des Kalorimeters geschieht vom Kühler aus, an dem das Platinthermometer direkt befestigt ist. Es wird sich erst in einiger Zeit ein Temperaturausgleich im Kalorimeter einstellen.

3. Wir bestimmen mittels Rotameter oder Gasuhr das Volumen der durchfließenden Luft. Um nicht irgendwelche Feuchtigkeits- oder Temperaturänderungen zu erhalten, muß das Mengenmeßinstrument hinter das Kalorimeter geschaltet werden. Es ist darauf zu achten, daß die Temperatur in der Gasuhr bekannt ist, da sich ja das Volumen der Luft mit der Temperatur ändert.

a) Das Luftvolumen im Kalorimeter ist gegen das der bei t^0 eintretenden Luft geringer, weil die Temperatur niedriger ist als außen. Die Luftmasse aber muß die gleiche bleiben. Die Volumenänderung ist zu berücksichtigen bei der Bestimmung des Sättigungsdampfgehalts in v cm^3 Luft bei Kalorimetertemperatur.

b) Beim Durchfluß durchs Kalorimeter wird Wasserdampf kondensiert, um den nun das Volumen der Luft verringert wird. Wird also in der Gasuhr hinter dem Kalorimeter das Volumen v gemessen, so hat man noch das Volumen des kondensierten Wasserdampfs hinzuzufügen, um das Gesamtvolumen der eintretenden Luft zu erhalten.

c) Auch das nach 3b) bestimmte Wasserdampfvolumen muß auf die Temperatur der Außenluft reduziert werden.

4. a) Es muß kontrolliert werden, ob bei der Bauart des Kühlers starke Druckänderungen auftreten, wodurch eine adiabatische Temperaturänderung hervorgerufen werden kann.

b) Weiterhin ist die Reibungswärme im Kühler zu untersuchen.

Korrektion 1 und 2.

Wärmeleitung von außen und Trägheit der Temperaturanzeige (infolge Zeitdauer der völligen Durchmischung):

Der Temperaturverlauf während und nach dem Versuch ist graphisch in Fig. 2 dargestellt. Die näheren Umstände waren hierbei:

Zimmertemperatur	25,1°	Versuchsdauer	3 min.
Kalorimetertemperatur	1,6°	relative Feuchte	87 %
Temperaturdifferenz	23,5°		

Am Nullinstrument in der Brückenschaltung können wir direkt die Widerstandszunahme des Platindrahtes — somit die Temperaturzunahme des Kalorimeters ablesen:

Es entspricht hier einer Temperaturzunahme von 1^0C einem Galvanometerausschlag von 26,9 Skalenteilen; d. h.

1 Skalenteil $0{,}037^0$C.

Der Kurvenverlauf zeigt folgendes:

Mit Versuchsschluß ist die starke Temperaturzunahme natürlich beendet. Die höhere Temperatur am Kühler und Platindraht gleicht sich erst allmählich aus — wir sehen mit Versuchsschluß erst eine Temperaturabnahme am Platindraht, die mit dem Temperaturausgleich im Kalorimeter nach zwei bis drei Minuten beendet ist. Langsam steigt die Temperatur im Kalorimeter wieder. Diese Temperaturzunahme kann nur durch die Wärmeleitung von außen erklärt werden; sie ist konstant für eine ganz bestimmte Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Außenluft.

Hier wäre noch die Wärmeabgabe des durch Strom belasteten Platindrahtes zu untersuchen. Der Platindraht ist mit 0,029 Amp. belastet und wird so auch Wärme abgeben und zwar nach der bekannten Formel:

$$Q = 0{,}24 \cdot I^2 \cdot W \cdot t \text{ gkal} \qquad \text{(Gg. 6)}$$

bei $I = 0{,}026$ Amp.

$W = 91{,}5$ Ohm

$Q = 0{,}0184$ gkal/sek $= 1{,}103$ gkal/min

das entspricht ungefähr einer kalorimetrischen Erwärmung von $0{,}0009^0$C/min.

Durch experimentelle Bestimmung erhalten wir das Ergebnis der Wärmeleitung von außen auf das Kalorimeter. Die Temperaturerhöhung in ^{0}C/min. in Abhängigkeit vom Temperaturunterschied Außenluft-Kalorimeter ist durch die Kurve Fig. 3 dargestellt.

Während und kurz nach einem Versuch war der äußere Wärmeeinfluß geringer als z. B. bei Wärmekapazitätsbestimmungen. Der Grund liegt darin: Der Schlauchansatz, durch den die Luft aus dem Kalorimeter austritt, nimmt Kalorimetertemperatur an. Es tritt also hieran ein geringeres Temperaturgefälle ein als an dem Eintrittsrohr, durch das ja Luft von der Temperatur der Außenluft eintritt. — Bei ruhendem Versuch aber und bei Wärmekapazitätsbestimmungen, wo also keine Luft durch das Kalorimeter gesogen wird, nehmen beide Ansatzstutzen nach außen hin angenähert Außentemperatur an — wir haben also an beiden ein größeres Temperaturgefälle.

Um die Durchmischungszeit bei Versuchsschluß mit zu berücksichtigen, hat man als Endtemperatur des Versuches die Temperatur bei 2 bis 3 min. nach Versuchschluß zu nehmen und die Wärmekorrektion für Versuchszeit + Durchmischungsdauer anzubringen.

Korrektion 3:

Infolge der großen Wärmekapazität der Gasuhr (Gewicht = 5300 gr) kann man die Temperatur der Gasuhr gleich der der Außenluft setzen. Die aus dem Kalorimeter durch die Gasuhr fließende Luft hat somit dort wieder die Temperatur der Außenluft — ist also nur

um die Menge des im Kalorimeter kondensierten Wasserdampfes verringert.

Korrektion 3a.

Verringertes Luftvolumen im Kalorimeter:

Es sei das Volumen der eintretenden Luft = v ccm³. Dies wird durch die niedrigere Temperatur im Kalorimeter verringert und zwar im Verhältnis der spezifischen Gewichte bei der Temperatur der Außenluft (t^0) und der Kalorimetertemperatur (τ^0).

Das Luftvolumen im Kalorimeter ist dann:

$$v'' = v \frac{s_t}{s_\tau} \text{ ccm} \qquad \text{(Gg. 7)}$$

Korrektion 3b und 3c:

Volumenänderung infolge Wasserdampfkondensation:

Es mögen mit der Gasuhr v' ccm Luft gemessen werden — diese v' ccm sind durch Kondensation des Wasserdampfes im Kalorimeter um das Volumen des Wasserdampfes verringert.

Volumen des kondensierten Wasserdampfes $= \frac{f - f'_\tau}{s_w}$ ccm,

$(f - f'_\tau)$ — kondensierte Waserdampfmenge in gr.
s_w = das spezifische Gewicht des Wasserdampfes.
Es ist $s_w = 0{,}623 \cdot s_L$.
s_L = spezifisches Gewicht der Luft.

Werden v' ccm Luft in der Gasuhr gemessen, so treten in das Kalorimeter ein:

$$v = v' + \frac{f - f'_\tau}{0{,}623 \cdot s_t} \text{ ccm} \qquad \text{(Gg. 8)}$$

Die Größe des Korrektionsgliedes ist gering. Wir haben z. B. bei $t = 5^0$C und 100 % relative Feuchtigkeit in einem Kubikmeter Luft eine Wasserdampfmenge von 6,8 gr.[4]) — das spezifische Gewicht der Luft ist bei 5^0 — 0,001270 (b = 760 mm Hg). Also ist das Volumen des Wasserdampfes:

$$v_w = \frac{6{,}8}{0{,}623 \cdot 0{,}00127} = 8500 \text{ ccm} = 0{,}0085 \text{ cbm}$$

Ein Kubikmeter Luft enthält also bei $+5^0$ und Sättigung nur 0,85 % vol. Wasserdampf. Das Korrektionsglied in der Volumenbestimmung (Gg. 8) braucht nur bei genaueren Messungen berücksichtigt zu werden. Man kann für das spezifische Gewicht der Luft, selbst wenn sie gesättigt ist, das für trockene Luft nehmen. Die Abweichung der spezifischen Gewichte von trockener Luft und feuchter ist bei $+10^0$C = etwa 0,4 %; bei 0^0 = 0,2 % und wird mit abnehmenden Temperaturen noch geringer[5]).

---

[4]) s. Kohlrausch, prakt. Phys. Tab. 6 und 13. 1930.

[5]) s. Süring, Leitf. d. Meteorlg. S. 108. 1927.

Korrektion 4a und b.

Adiabatische Temperaturänderung und Reibungswärme im Kühler:

Es besteht die Gg.

$$\frac{T}{T'} \quad \left(\frac{p}{p'}\right)^{0,288}$$

die Logarithmisch differenziert ergibt:[6])

$$dt = 0,288 \cdot T \cdot \frac{dp}{p} \qquad \text{(Gg. 9.)}$$

Die Lufttemperatur von T^0 abs. ändert sich um dT^0 (oder dt^0), wenn sich der Luftdruck um dp ändert.

Der Druckabfall im Kühler ist experimentell bestimmt:

dp = 3 mm Wassersäule bei einer Durchsauggeschwindigkeit, die der Fördermenge 0,33 l sek entspricht — den Versuchen entsprechend.

$$dp = \frac{3}{13,6} = 0,22 \text{ mm Hg.} \qquad \begin{matrix} t = 0^0 \text{ C} \\ \text{also } T = 273 \text{ abs.} \end{matrix}$$

daraus ergibt sich

$$dt = 0,288 \cdot 273 \cdot \frac{0,22}{760} = 0,023^0$$

Da die eintretende Luft mittels Quecksilberthermometer nicht genauer als auf $0,05^0$ bestimmt wird, kann dieser kleine Fehler vernachlässigt werden.

Experimentell wurde der geringfügige Einfluß der adiabatischen Temperaturänderung und der Reibungswärme wie folgt festgestellt:

Außentemp.:	$21,06^0$	
Kal.temp.	$20,75^0$	bei Versuchsbeginn
	$20,79^0$	im Mittel
	$20,82^0$	bei Versuchsabschluß
Temp.diff.	$0,27^0$	zwischen Kalorm. und Außenluft
$d\tau$	$0,07^0$	Temp.zunahme des Kalorimeters
Versuchsdauer	64 min	
Luftmenge	1,287 cbm	
mittl. Widerstand des Platindrahtes	98,041 Ohm	

die durchströmende Luft gibt an das Kalorimeter folgende Wärmemenge ab:

$$Q_1 = 0,24 \cdot 0,27 \cdot 0,001\,201 \cdot 1\,287\,000 = \underline{100 \text{ gkal}}$$

vergl. Gg. 1 S. 7; spez. Gewicht der Luft 0,001 201 die Wärmeabgabe des Platindrahtes ist nach Gg · 6 S · 10:

$$Q' = 0,24 \cdot 0,028^2 \cdot 98 \cdot 64 \cdot 60 = \underline{71 \text{ gkal}}$$

[6]) ebenda S. 409.

also ist die zugeführte Wärmemenge $Q = 171$ gkal
Wärmekapaz. d. Kals. bei $20{,}8^0$ $= 1400$ gkal
das verursacht eine Temperaturzunahme des Kalorimeters von $d\tau$ $= 0{,}12^0$
experimentell wurde gefunden $= 0{,}07^0$

d. h. die experimentell gefundene Temperaturerhöhung liegt im Wert noch unter der, die durch Wärmezufuhr der Luft und des Platindrahtes zu erwarten ist — das ist praktisch ohne Wert bei einer derartig langen Versuchsdauer von 64 min. Das Ergebnis befriedigt insofern, als sich die Reibungswärme und adiabatische Temperaturänderung im Ergebnis nicht bemerkbar machen. — Diese Korrektionen sind also zu vernachlässigen.

Die Kondensations- und Schmelzwärme des Wassers:

Die Kondensationswärme des Wassers ändert sich mit der Temperatur nach der Gg.:

$$D = (597{,}83 - 0{,}647\ t)\ \text{kal/gr.}$$ [7])

Es ist ein Mittelwert der Kondensationswärme erforderlich, da sich bei Abkühlung der Luft von der Temperatur der Außenluft (t) auf Kalorimetertemperatur (τ^0) von Grad zu Grad immer eine bestimmte Wasserdampfmenge kondensiert. Die Mittelwertbildung ist hier so vorgenommen, daß berechnet wurde, bei welcher Temperatur die Hälfte des Wasserdampfes kondensiert ist. Zu dieser Temperatur wurde der entsprechende Wert der Kondensationswärme genommen.

Die Schmelzwärme (w) des Wassers beträgt 79,7 kal/gr. [7])

Um insbesondere für die Fehlerrechnung einen besseren Überblick zu erhalten, möchte ich zunächst die einzelnen Meßgrößen erörtern:

Die Wärmekapazität des Kalorimeters:

Die Wärmekapazität des Kalorimeters setzt sich zusammen aus der des Toluols und der der übrigen Apparatur. Das Kalorimeter ist immer mit 3 l Toluol gefüllt und müßte so eine konstante Wärmekapazität haben, wenn nicht die spez. Wärme des Toluols sich mit der Temperatur stark änderte. Die Werte der spez. Wärme für handelsübliches Toluol sind zu verschieden, um die im Landold-Börnstein angegebenen benutzen zu können. Ich habe daher die gesamte Wärmekapazität des Kalorimeters (Dewargefäß + Kühler + 3 l Toluol) bei verschiedener Kalorimetertemperatur bestimmt. Die Erwärmung geschah durch elektrischen Heizdraht, dessen Leistungsabgabe bekannt war — die Temperaturmessung mittels Platinwiderstandsthermometer.

Die Wärmeabgabe des elektrischen Heizdrahtes ist:

$$Q = 0{,}24 \cdot I^2 \cdot W \cdot t\ \text{gkal} \qquad \text{(entspr. der Gg. 6, S. 10)}$$

[7]) s. z. B. Linke, met. Taschenbuch 1, Tab. 3.

Auch hierbei sind natürlich die Korrektionen über die Wärmeleitung von außen und über die Zeitdauer der Durchmischung mit Schluß des Versuches zu berücksichtigen.

Die experimentelle Bestimmung derartig großer Wärmekapazitäten und der dadurch bedingten verhältnismäßig geringen Temperaturerhöhungen ist erschwert durch eine möglicherweise ungenaue Kalorimetertemperatur. Dieser Schwierigkeit wurde begegnet durch die bereits erwähnte Anordnung des Platindrahtes, die eine hinreichende Genauigkeit der Mitteltemperatur ermöglicht. Zur Vermeidung einer Temperaturschichtung im Kalorimeter wurde dies dauernd leicht geschüttelt. Weitere Fehlermöglichkeiten liegen in etwaigen Mengenfehlern der Kühlflüssigkeit, in der Änderung der Korrektion für die Wärmeleitung von außen und in etwaigen Änderungen der elektrischen Stromwärme durch Schwankungen des Heizstromes.

Versuche ergaben, daß der durch diese Verhältnisse bedingte Fehler der Wärmekapazitätsbestimmung des Kalormiters innerhalb der Grenezn von $\pm$ 2% liegt.

Die Meßgrößen und ihr Fehlereinfluß:

Wie ich schon oben erwähnte, setzt sich die Wärmeabgabe an das Kalorimeter zusammen aus der Kondensationswärme des kondensierenden Wasserdampfs und der Wärmeabgabe der durchfließenden Luft. Die gesamte Wärmemenge ist:

$$Q = v \cdot c_p \cdot s_t \, (t - \tau) + (f - f'_\tau) \, (D + w) \text{ gkal} \quad \text{(vergl. Gg. 3)}$$

daraus errechnet sich der Wasserdampfgehalt der eintretenden Luft in v ccm:

$$f = \frac{Q - v \cdot c_p \cdot s_t \, (t - \tau) + f'_\tau (D + w)}{D + w} \quad (\text{gr/v cm}^3) \qquad \text{(Gg. 10)}$$

$$Q = Ww \cdot d\tau \text{ gkal.}$$

$$\text{rel. Feuchte} = \frac{f}{v \cdot F'} \cdot 10^6$$

die einzelnen Größen sind bereits auf S. 8 erklärt.

Experimentell werden bestimmt		davon abhängig sind					
das Vol. der Luft	v	.	.	f'_τ	.	.	.
die Wärmemenge aus der Wärmekapaz.	Ww	Q					
der Temp.zunahme	$d\tau$	Q	D	f'_τ			
die Kalorm.temp.	τ	Ww (Q)	D	f'_τ			
die Außentemperatur	t	.	D	.	c_p	s_t	F'

konstant ist w.

An Hand dieser Tabelle werden wir die einzelnen Meßgrößen betrachten, ihre Genauigkeit, ihren Fehlereinfluß auf die abhängigen

Größen — ihren Fehlereinfluß auf die Wasserdampfmenge f in v ccm Luft, die ja zu bestimmen ist, und schließlich ihren Fehlereinfluß auf die relative Feuchtigkeit.

Die Volumenbestimmung der Luft:

Die Volumenbestimmung geschieht mittels Gasuhr. Wir können bei gut geeichten Instrumenten einen maximalen Fehler von $\pm 1\%$ annehmen. Mit v ändert sich f_τ — damit die gesuchte Wasserdampfmenge f in v ccm Luft — also auch die rel. Feuchtigkeit.

f_τ ändert sich direkt proportional v: also $\frac{df_\tau}{f_\tau} = \frac{dv}{v}$.

Die Änderung von f beträgt so:

$$f + df = \frac{Q - \cdot c_p \cdot s_t \cdot (v + dv)\ (t - \tau) + (f_\tau + df_\tau)\ (D + w)}{D + w}$$

also ändert sich die rel. Feuchte: $Rf + dRf = \frac{f + df}{(v + dv) \cdot F'} \cdot 10^6$

Es ergibt sich daraus folgende prozentuale Änderung der rel. Feuchtigkeit bei fehlerhaftem Luftvolumen v:

$$\frac{d\,Rf}{Rf} = -\frac{dv}{v} \cdot \frac{Q}{Q + v \cdot c_p \cdot s_t\,(t - \tau) + f'\tau\,(D + w)} \quad \text{(Gg. 11)}$$

Unter folgenden Bedingungen erhalten wir das Ergebnis:

$t = + 5^0$
$\tau = - 5^0$
$v = 0{,}1$ cbm
$Ww = 1230$ gkal

1) rel. Feuchte = 85%: $\frac{d\,Rf}{Rf} = -\frac{dv}{v} \cdot 1{,}24$

2) rel. Feuchte = 100%: $\frac{d\,Rf}{Rf} = -\frac{dv}{v} \cdot 1{,}20$

d. h. bei einem Fehler von $\pm 1\%$ in der Bestimmung des Luftvol. ändert sich unter diesen Umständen die relative Feuchtigkeit um ca. $\mp 1{,}2\%$.

Bestimmung der Wärmeabgabe an das Kalorimeter (Q):

Die Wärmeabgabe an das Kalorimeter wird bestimmt aus der Wärmekapazität des Kalorimeters (Ww) und der Temperaturerhöhung im Kalorm. ($d\tau$). Da Q direkt proportional der Wärmekapazität und der Temperaturerhöhung ist, können wir direkt den Fehlereinfluß dieser beiden Größen auf die rel. Feuchtigkeit untersuchen.

$$(Q = Ww \cdot d\tau)$$

Die Wärmekapazität:

Wir rechnen, wie auf S. 14 gezeigt ist, mit einem maximalen Fehler der Wärmekapazität des Kalorimeters von $\pm 2\%$. Von der Wärmekapazität hängen bis auf Q keine Größen weiter ab.

Die Temperaturerhöhung im Kalorimeter ($d\tau$):

Mittels Platindraht bestimmen wir die Kalorimetertemperatur auf mindestens $0{,}01^0$ genau, da bei unserer Versuchsanordnung eine Ände-

rung der Kalorimetertemperatur von 0,01° noch einen Ausschlag des Nullinstruments in der Brückenschaltung von ca. 0,3 Skalenteilen verursacht. Wie die späteren Versuche zeigen, erhalten wir bei einem Versuch eine Wärmeabgabe an das Kalorimeter, die im Mittel eine Temperaturerhöhung des Kalorimeters von ca. 0,6° C verursacht. Wir würden somit einen Fehler in der Temperaturerhöhung von max. ± 1,7% haben. Mit der Temperaturerhöhung im Kalorimeter und einem Fehler derselben ändert sich auch der Mittelwert der Kondensationswärme, wie wir ihn auf S. 13 erklärt haben. Nach der Gg. auf S. 13 für die Kondensationswärme D ändert diese sich pro Grad um ca. 0,1%. Da die Temperaturerhöhung des Kalorimeters während eines Versuchs noch unter 1° C liegt, so genügt für die Bestimmung der Kondensationswärme die Mitteltemperatur des Kalorimeters während des Versuchs. Ein Fehlereinfluß von $d\tau$ auf D ist dann erst recht zu vernachlässigen.

Für diese mittlere Kalorimetertemperatur (τ) bestimmen wir auch die Wasserdampfmenge (f'_τ) bei Sättigung in v cm³ Luft. Bei — 5° ändert sich der Sättigungsdampfgehalt der Luft um ca. 8%/Grad. Da wir erstens aber die Mitteltemperatur des Kalorimeters auf 0,01° genau bestimmen und zweitens bei hinreichendem Temperaturunterschied Außenluft — Kalorm. das f_τ klein ist gegen f — den Wasserdampfgehalt in v cm³ Außenluft —, können wir auch hier den Fehlereinfluß einer falschen Kalorimetertemperaturzunahme auf f_τ vernachlässigen und die Mitteltemperatur des Kalorimeters zur Bestimmung von f'_τ benutzen.

Wir brauchen also nur Q als abhängige Größe von Ww und $d\tau$ betrachten. Der prozentuale Fehler derselben auf die rel. Feuchte wird bestimmt durch die Gleichungen:

$$\frac{d\,Rf}{Rf} = \frac{d\,Ww}{Ww} \cdot \frac{Q}{Q - v\,c_p \cdot s_t\,(t-\tau) + f'_\tau\,(D+W)} \qquad \text{(Gg. 12)}$$

$$\frac{d\,Rf}{Rf} = \frac{d\,d}{d\tau} \cdot \frac{Q}{Q - v\,c_p \cdot s_t\,(t-\tau) - f'_\tau\,(D+W)} \qquad \text{(Gg. 13)}$$

Zur Veranschaulichung diene das Beispiel, das schon für einen Fehler von v angeführt ist:

$t = +5^0$, $\tau = -5^0$, $v = 0{,}1$ cbm

1) rel. Fgk. 85%: $\frac{d\,Rf}{Rf} = \frac{d\,Ww}{Ww} \cdot 1{,}24 = \frac{d\,d\tau}{d\tau} \cdot 1{,}24$

2) rel. Fgk. 100%: $\frac{d\,Rf}{Rf} = \frac{d\,Ww}{Ww} \cdot 1{,}20 - \frac{d\,d\tau}{d\tau} \cdot 1{,}20$

Ww = 1230 gkal

d. h. bei einem max. Fehler der Wärmekapazität des Kalorimeters von ± 2% oder der Temperaturerhöhung des Kalorimeters von ± 2% ändert sich die rel. Feuchte unter diesen Umständen jeweils im Mittel um ± 2,4%.

Die Bestimmung der Kalorimetertemperatur:

Diese wird, wie schon oben erwähnt, auf $0{,}01^0$ genau bestimmt. Ein Fehlereinfluß auf die von ihr abhängigen Größen (Ww, D, $f'\tau$) ist so gering, wie wir bei der Wärmekapazitätsbestimmung und der Bestimmung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters gesehen haben, daß er vernachlässigt werden kann.

Die Temperaturbestimmung der Außenluft:

Die Temperaturbestimmung der Außenluft geschieht mittels Quecksilberthermometer im Laboratorium, mittels Thermographen in der freien Atmosphäre. Ich will annehmen, daß wir die Temperatur auf $\pm 0{,}1^0$ genau bestimmen können.

Mit der Änderung der Außenlufttemperatur ändert sich mit ihre spez. Wärme (c_p), ihr spez. Gewicht (s_t), die Kondensationswärme des Wasserdampfes (D) und die absolute Feuchtigkeit bei Sättigung (F').

a) Die spez. Wärme der Luft ändert sich mit der Temperatur von
$c_p = 0{,}2407$ bei $+ 19{,}5^0$ bis
$c_p = 0{,}2388$ bei $- 2{,}0^0$ [8])
Eine Berücksichtigung dieser Änderung ist nicht erforderlich.

b) Das spez. Gewicht der Luft (s_t) ändert sich bei konstantem Druck fast linear mit der Temperatur und zwar beträgt die Änderung von s_t bei 760 mm Hg zwischen 0^0 und $+ 10^0$ ungefähr 0,36%/Grad. Liegt also die Genauigkeit der Temperaturbestimmung bei, wie oben angenommen, $0{,}1^0$, so ist der Einfluß eines Fehlers von t auf s_t zu vernachlässigen. Zur jeweilig abgelesenen Temperatur beim Luftdruck b entnehmen wir s_t aus Tabellen.[9])

c) Die Änderung der Kondensationswärme D des Wasserdampfes pro Grad beträgt 0,1% (s. S. 16). Auch der Fehlereinfluß von t auf D ist zu vernachlässigen.

d) die Änderung der absoluten Feuchtigkeit bei Sättigung mit der Temperatur: $F' = f(t)$.
Aus der Sättigungsdampfgehaltskurve[10]) geht hervor, daß der Dampfgehalt F' sich im Mittel prozentual wie folgt ändert:
um -10^0 ändert sich F' — um 8,7 % (d. i. 0,19 gr/cbm) pro Grad
um $- 0^0$ ändert sich F' — um 7,4 % (d. i. 0,36 gr/cbm) pro Grad
um $+10^0$ ändert sich F' — um 6,4 % (d. i. 0,62 gr/cbm) pro Grad.
Ändert sich also t, so ändert sich mit ihm merklich F', und zwar wird bei zu großem t auch F' zu groß.

Wir bezeichnen in einem bestimmten Temperaturintervall die prozentuale Änderung von F' pro Grad, d. h. $\frac{dF'}{F'}$ /Grad mit p_F. Dies p_F kann aus der Sättigungsdampfgehaltskurve bei einer bestimmten Außentemperatur t berechnet werden.

---

[8]) Landold-Börnstein, phys.-chem. Tab.

[9]) s. z. B. Kohlrausch, prakt. Phys., Tab. 6. 1930.

[10]) s. z. B. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. Tab. 13. 1930.

Wir erhalten einen Fehlereinfluß von t auf die Wasserdampfmenge f in v ccm zu

$$f + df = \frac{Q - v \cdot c_p \cdot s_t (t + dt - \tau) + f_\tau (D + w)}{D + w}$$

Ändert sich t um dt, so erhalten wir eine prozentuale Änderung von F' zu $dt \cdot p_F$. Die relative Feuchte ändert sich um

$$Rf + d\,Rf = \frac{f + df}{v\,(F' - d\,F')} \cdot 10^6.$$

Wir erhalten als Fehlergleichung für die relative Feuchtigkeit bei fehlerhaftem t endgültig:

$$\frac{d\,Rf}{Rf} = - dt \left(\frac{v \cdot c_p \cdot s_t}{Q - v \cdot c_p \cdot s_t (t - \tau) - f_\tau (D - w)} - p_F \right) \text{(Gg. 14)}$$

Ein Beispiel unter folgenden Bedingungen zeigt:

$t = +5^0$
$\tau = -5^0$
$v = 0{,}1$ cbm
$Ww = 1230$ gkal

1. bei einer relativen Feuchtigkeit von 85 % (Temperaturerhöhung im Kalorimeter $d\tau = 0{,}396^0$),

$$\frac{d\,Rf}{Rf} = - dt \cdot 0{,}151$$

2. relative Feuchtigkeit = 100 % (Temperaturerhöhung im Kalorimeter $d\tau = 0{,}465^0$),

$$\frac{d\,Rf}{Rf} = - dt \cdot 0{,}139.$$

Unter diesen Bedingungen bewirkt ein Fehler in der Bestimmung der Außentemperatur von $\pm 0{,}1^0$ eine prozentuale Änderung der relativen Feuchte von $\mp 1{,}45$ %.

Ergebnis der Fehlerbetrachtung:

In den Fehlergleichungen sehen wir das Glied $(Q - v \cdot c_p \cdot s_t (t - \tau) + f'\tau (D + w))$ immer im Nenner. Dies Glied wird um so größer (d. h. der Fehler wird um so kleiner) je kleiner $v \cdot c_p \cdot s_t (t - \tau)$ ist; das ist aber die Wärmeabgabe der durchfließenden Luft.

Mit zunehmender Feuchtigkeit der Außenluft und Abnahme der Temperaturdifferenz zwischen Außenluft und Kalorimeter arbeitet die Methode genauer.

Gesamtfehler:

Zur Bestimmung der relativen Feuchtigkeit fanden wir als einflußreiche Fehlerquellen:

einen Fehler in der Volumenbestimmung der Luft, der einen maximalen Fehler in der relativen Feuchtigkeit verursacht von $\mp 1{,}2$ %,

einen Fehler in der Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters, der einen maximalen Fehler in der relativen Feuchtigkeit verursacht von $\pm 1{,}2$ %,

einen Fehler in der Bestimmung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters, der einen maximalen Fehler in der relativen Feuchtigkeit verursacht von $\pm$ 1,2 %,
einen Fehler in der Temperaturbestimmung der Außenluft, der einen maximalen Fehler in der relativen Feuchtigkeit verursacht von $\mp$ 1,5%.

Die einzelnen Fehlerquellen sind unter sich unabhängig voneinander, können sich also unter Umständen alle addieren. Wir erhalten somit „einen gesamten maximalen Fehler von $\pm$ 5% in der Bestimmung der relativen Feuchtigkeit."

Bestimmung des Wasserdampfgehalts bei übersättigter Luft:

Wir können den Wasserdampfgehalt der Luft berechnen, wenn wir mittels Experiment folgende Bestimmungsgrößen kennen:

1. das Volumen der durch das Kalorimeter fließenden Luft,
2. die Temperatur des Kalorimeters, dazu die Wärmekapazität des Kalorimeters,
3. die durch Kondensationswärme und Wärmeabgabe der durchfließenden Luft ans Kalorimeter bedingte Temperaturerhöhung,
4. die Temperatur der Außenluft.

Nehmen wir nun an, die zu untersuchende Luft sei Wasserdampf — übersättigt. An den ersten drei Bestimmungsgrößen ändert sich dabei nichts, wir können sie auch jetzt ohne weiteres bestimmen.

Die Temperatur der Außenluft wird aber bei Übersättigung stark gefälscht sein. Bei Feuchtigkeiten unter 100 % erhalten wir eine Temperaturdifferenz zwischen einem trockenen und einem feuchten Thermometer dadurch, daß das angefeuchtete Thermometer infolge Verdunstung eine niedrigere Temperatur anzeigt als das trockene Thermometer. Die Temperaturdifferenz gibt uns ein Maß für den tatsächlich vorhandenen Wasserdampfdruck gegenüber dem bei Sättigung an; es ist nach der Psychrometergleichung.

$$e = e' - A \cdot b\,(t - t') \qquad \text{(Gg. 15)}$$

Hierin bedeuten:

e — der zu bestimmende Wasserdampfdruck,
e' — der Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur des feuchten Thermometers,
$t - t'$ — die psychrometrische Differenz = Temperaturdifferenz zwischen trockenem und feuchtem Thermometer,
A = Konstante (Psychrometerkonstante),
b — der Luftdruck.

Bei Übersättigung wird sich der überschüssige Wasserdampf an der Thermometerkugel kondensieren, die freiwerdende Kondensationswärme wird eine Temperaturerhöhung des Thermometers verursachen. Wir nehmen an, daß die Differenz der wahren Lufttemperatur und

eines der Wasserdampfkondensation ausgesetzten Thermometers ein Maß für die Wasserdampfkondensation ist — entsprechend der Tatsache, daß bei einem Sättigungsgrade unter 100% die Temperatur eines feuchten Thermometers zusammen mit der Lufttemperatur die Bestimmung des Wasserdrucks gestattet. Wir wollen also annehmen, daß die Psychrometergg. auch bei Übersättigung Gültigkeit hat. Es muß also $e > e'$ sein, aber auch $t' > t$. Letzteres wird nicht der Fall sein, da an beiden Thermometerkugeln gleiche Kondensation eintreten wird. ($t = t'$, trotzdem die relative Feuchte $> 100\%$ ist.)

Es wird also die Temperatur der Außenluft (die Temperatur des trockenen Thermometers) stark gefälscht. Durch diese fehlerhafte Bestimmungsgröße würden wir also auch bei der kalorimetrischen Feuchtigkeitsmessung große Fehlereinflüsse erhalten. Wir sahen ja schon bei der Fehlerbetrachtung, daß ein Fehler in der Temperaturbestimmung der Außenluft von $0{,}1^0$ einen Fehler in der relativen Feuchte von 1,4% verursacht. ($t = 5^0$, $t' = 5^0$, relative Feuchtigkeit $= 100\%$. $\tau = -5^0$, $v = 0{,}1\ m^3$).

Wir wollen eine Bestimmungsgleichung für den Wasserdampfgehalt der Luft (f) ableiten, in der als Temperatur der Außenluft nur noch die Temperatur des feuchten Thermometers (t') enthalten ist — die Temperatur des trockenen Thermometers durch eine zweite Gleichung eliminiert ist. Die Temperatur des feuchten Thermometers ist uns aber immer bekannt — auch bei übersättigter Luft.

Wir könnnen die absolute Feuchtigkeit der Luft bestimmen durch die Gleichung

$$F = 1{,}058 \frac{e}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \qquad \text{(Gg. 16)}^{11})$$

Die Größe des Dampfdrucks e setzen wir aus der Psychrometergg. ein:

$$F = 1{,}058 \frac{e' - A \cdot b\,(t - t')}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \qquad \text{(Gg. 17)}$$

(F in gr/cbm)

Also ist der Wasserdampfgehalt in $v\,cm^3$ Luft:

$$f = 1{,}058 \frac{e' - A \cdot b\,(t - t')}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \cdot v \cdot 10^{-6}\ (gr/v\,cm^3) \qquad \text{(Gg. 18)}$$

Mittels unserer kalorimetrischen Messung bestimmen wir ebenfalls diesen Wasserdampfgehalt f durch die Bestimmungsgleichung:

$$f = \frac{Q - v \cdot c_p \cdot s_t\,(t - \tau) + f_\tau\,(D + w)}{D + w} \qquad (gr/v\,cm^3)$$

(vergl. Gg. 10, S. 14)

Aus dieser Gleichung können wir t berechnen und in obige Gg. 18 einsetzen und erhalten als Ergebnis die Gleichung:

$$f^2 \cdot [0{,}00367\,(D + w)] - f \cdot [v \cdot c_p \cdot s_t\,(1 + 0{,}00367 \cdot \tau) + 0{,}00367\,(Q + f_\tau\,(D + w)) - 1{,}058 \cdot A \cdot b \cdot v\,10^{-6}\,(D + w)] + 1{,}058 \cdot v \cdot 10^{-6}\,[v \cdot c_p \cdot s_t\,(e' + A \cdot b\,(t' - \tau) - A \cdot b\,(Q + f_\tau\,(D + w))] = 0 \qquad \text{(Gg. 19)}$$

11) s. z. B. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., S. 174. 1930.

Wir haben hier eine Bestimmungsgleichung für den Wasserdampfgehalt (f) in v cm^3 Luft. Die einzelnen Bestimmungsgrößen sind erklärt auf S. 7 und S. 19. Außer von den übrigen Bestimmungsgrößen ist also f jetzt nur noch abhängig von der Temperatur des feuchten Thermometers t'. — Von der Temperatur der Außenluft aber sind abhängig:

die Kondensationswärme D
das spezifische Gewicht der Luft s_t
die spezifische Wärme der Luft c_p,

die nun durch t' gefälscht werden. Wir sahen jedoch in der Fehlerbetrachtung, daß sich

D um 0,1 % pro Grad ändert,
s_t um 0,36 % pro Grad ändert,
und c_p als konstant anzusehen ist.

Bestimmen wir diese drei Größen für die Temperatur des feuchten Thermometer (t') statt für die wahre Lufttemperatur (t), so liegt ihr Fehlereinfluß sicher unter 1 %.

Wir können den Wasserdampfgehalt der Luft bestimmen durch unser Experiment (kalorimetrische Feuchtigkeitsmessung) bei der Temperatur nur des feuchten Thermometers.

Ist uns die Wasserdampfmenge f bekannt, so bestimmen wir die wahre Lufttemperatur aus der Gg. 3, S. 8. Da erhalten wir durch Umwandlung

$$t = \frac{Q + v \cdot c_p \cdot s_t \cdot \tau - (f - f_\tau)(D + w)}{v \cdot c_p \cdot s_t} \qquad \text{(Gg. 20)}$$

In den beiden Bestimmungsgleichungen für f hätten wir auch f eliminieren können und so eine Bestimmungsgleichung für t erhalten — für die wahre Lufttemperatur.

So ist uns nun die Wasserdampfmenge der Luft in v cm^3 und dadurch weiterhin die wahre Lufttemperatur gegeben — wir können also nun auch die relative Feuchtigkeit bestimmen!

Sähe man das Ziel der Versuche darin, Übersättigungen nur größenordnungsmäßig zu bestimmen, so könnte man auf den Gedanken verfallen, die oben abgeleitete Gleichung 10, S. 14 zur Bestimmung von f auch bei eventuellen Übersättigungen anzuwenden, d. h. sie also mit einem Fehler zu belasten, der durch die gefälschte Temperatur entsteht (t' statt t). Um diese Frage zu klären, soll untersucht werden, was man für ein Ergebnis erhält, wenn man bei Feuchtigkeitsmessungen unter 100 % in die Bestimmungsgleichung 10 für f jetzt statt der Temperatur des trockenen Thermometers die des feuchten einsetzt. Es ergibt sich, daß wir dann immer 100 % relative Feuchkeit erhalten.

Die Wärmeabgabe an das Kalorimeter Q setzt sich zusammen aus der Wärmeabgabe der durchfließenden Luft und der Kondensationswärme der kondensierten Wasserdampfmenge:

$$Q_1 = v \cdot c_p \cdot s_t\,(t - \tau) \quad \text{gkal}$$
$$Q_2 = (f - f_\tau) \cdot D \quad \text{gkal} \qquad \text{(s. S. 7)}$$

Es möge ein Experiment stattfinden bei einer relativen Feuchtigkeit von 100 %, es ist also t = t': wir erhalten als Wärmeabgabe ans Kalorimeter Q gkal.

$$Q = v \cdot_p \cdot s_t\,(t - \tau) \quad + \quad (f - f_\tau) \cdot D$$

da Sättigung sein soll, können wir statt t auch t' setzen, also auch statt f— jetzt f'— Sättigungsdampfgehalt bei $t = t'^0$.

$$Q = v \cdot c_p \cdot s_t\,(t' - \tau) \quad + \quad (f' - f'_\tau) \cdot D \quad \text{gkal}$$

Es möge nun die Lufttemperatur steigen, aber die relative Feuchtigkeit abnehmen so, daß die Temperatur des feuchten Thermometers immer gleich bleibt = t'. Machen wir nun bei $t_1{}^0$ und einer geringeren relativen Feuchtigkeit einen Versuch, so erhalten wir das Ergebnis:

$$Q = v \cdot c_p \cdot s_t\,(t_1 - \tau) \quad + \quad (f_1 - f_\tau) \cdot D \quad \text{gkal}$$

Haben wir den gleichen Temperatureffekt im Kalorimeter, so ist es klar, daß, wenn die Temperatur des feuchten Thermometers die gleiche bleibt, wir immer Sättigung in Bezug auf die Temperatur t' haben, selbst wenn die äußeren Verhältnisse sich ändern, d. h. die Lufttemperatur steigt und im gleichen Maße bei konstantem t' die relative Feuchtigkeit abnimmt. Wir haben zugleich hierdurch ein Mittel zur Prüfung, ob die Ergebnisse des Experiments richtig sind oder nicht. Setzen wir das durch Experiment erhaltene Q (die Wärmeabgabe an das Kalorimeter) und die Temperatur des feuchten Thermometers in die Bestimmungsgleichung 10 (S. 14) für f ein, so müssen wir einen Dampfgehalt f in v cm^3 erhalten, der in bezug auf t' immer gerade Sättigung (100 %) ergibt. Diese Prüfungsmethode ist an Hand einiger Beispiele bestätigt. —

B. Die Experimente und ihre Ergebnisse

Die bisher gegebenen theoretischen Betrachtungen machen es unnötig, nochmals eingehend die Einzelheiten der experimentellen Untersuchungen darzustellen. Die durch die Versuchsanordnung bedingten Fehlereinflüsse sind oben näher erörtert. Die entsprechenden Korrektionen sind auf Grund experimenteller Erfahrungen festgestellt; sie sind gleich bei der Auswertung der Versuche eingerechnet.

1. Für die experimentellen Untersuchungen ist zunächst wichtig, festzustellen, ob der durch die Temperaturdifferenz Außenluft-Kalorimeter bedingte Wasserdampfüberschuß wirklich restlos beim Durchfluß durch das Kalorimeter auskondensiert?

Zur Untersuchung dieser Hauptvorfrage wurde Luft von bekannter Temperatur und Feuchtigkeit durch das Kalorimeter und anschließend durch Schwefelsäureabsorptionsflaschen gesogen. Kennen wir die Kalorimetertemperatur (τ) und die Luftmenge, so können wir bestimmen, wieviel gr Wasserdampf die aus dem Kalorimeter austretende Luft noch enthalten muß. Der Rest der in der austretenden Luft enthaltenen Feuchtigkeit wird dann in der Schwefelsäure absorbiert.

Es wurde nebenbei festgestellt, daß zwei hintereinandergeschaltete Schwefelsäureflaschen allen in der Luft enthaltenen Wasserdampf bei den benutzten Durchsauggeschwindigkeiten (bis 0,4 1/sek.) absorbieren.

Wir müssen also in den Absorptionsflaschen eine Gewichtszunahme feststellen, die dem Wasserdampfgehalt in v cm^3 Luft bei der Kalorimetertemperatur und Sättigung entspricht. Der übrige in der in das Kalorimeter eintretenden Luft enthaltene Wasserdampf hat sich dann also restlos im Kalorimeter kondensiert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren befriedigend: die in der Schwefelsäure absorbierte Wasserdampfmenge wich von der theoretisch berechneten im Mittel nur um knapp 1 % ab.

Eine zweite Reihe von Kontrollmessungen wurde dadurch durchgeführt, daß eine bestimmte Menge von absolut trockener Luft durch das Kalorimeter gesaugt wurde. In diesem Falle wurde die Luft erst durch Schwefelsäureabsorptionsflaschen und dann durch das Kalorimeter gesogen. Die im Kalorimeter auftretende Temperaturerhöhung muß jetzt so groß sein, wie sie der Wärmeabgabe entspricht, die eine bestimmte Luftmenge bei Abkühlung um eine bestimmte Temperatur an das Kalorimeter abgibt.

$$Q_1 = v \cdot c_p \cdot s_t \, (t - \tau) \text{ gkal} \qquad \text{(vergl. Gg. 1 S. 7)}$$

Auch diese Versuchsreihe befriedigte, da der mittlere Fehler auch nur ca. 1% betrug.

Wir schließen daraus: Beim Durchfluß durch das Kalorimeter wird die Luft völlig auf Kalorimetertemperatur abgekühlt, der in ihr enthaltene Wasserdampf wird bis auf den Teil, den Luft bei der Temperatur des Kalorimeters und bei Sättigung noch enthält, restlos auskondensiert.

Die Temperaturdifferenz zwischen außen und Kalorimeter betrug bis zu 25° C, die Durchsauggeschwindigkeit bis zu 0,45 l/sek.

Unter diesen Voraussetzungen wurden dann Feuchtigkeitsmessungen durchgeführt.

2. Feuchtigkeitsmessungen im Laboratorium:

Zur Erzielung größerer Effekte im Kalorimeter habe ich die Feuchtigkeit im Laboratorium künstlich stark erhöht. Die so erreichte relative Feuchtigkeit im Laboratorium lag bei der folgenden Versuchsreihe zwischen 85% und 93%, die Zimmertemperatur um 25° C. Bei einer Versuchsdauer von jeweils 5 min wurden bei einem

Versuch ca. 97 Liter Luft durch das Kalorimeter gesogen. Die durch Kondensation des Wasserdampfes im Kalorimeter und die Wärmeabgabe der Luft an das Kalorimeter bedingte gesamte Wärmeabgabe hatte eine Temperaturerhöhung des Kalorimeters zur Folge:

bei einer Kalorimetertemperatur von ca. -2^0 . . $d\tau = 1{,}40^0$
von ca. $+2^0$ . . $d\tau = 1{,}10^0$
von ca. $+8^0$ . . $d\tau = 0{,}90^0$
von ca. $+18^0$ . . $d\tau = 0{,}40^0$

in diesem letzten Falle betrug also die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Außenluft um 8^0 C.

Zum Vergleich wurden Feuchtigkeitsbestimmungen mittels Psychrometer und Schwefelsäureabsorption vorgenommen.

Die Abweichung der Ergebnisse lag zwischen $-4\,\%$ und $-2\,\%$; die mittlere Abweichung lag bei $-0{,}9\,\%$ gegen die Messungen, die durch das Psychrometer bestimmt wurden.

Die Ergebnisse befriedigten im allgemeinen, doch sind die Schwankungen der Experimente noch recht stark.

Unter diesen Bedingungen wurden auf einer Ballonfahrt Feuchtigkeitsbestimmungen in der freien Atmosphäre mit dieser Apparatur durchgeführt.

Die endgültigen Ergebnisse der Versuche im Laboratorium folgen auf S. 26.

3. Versuche bei der am 28. 2. 1934 von Hamburg aus stattgefundenen Ballonfahrt. (Führer: Reg.-Rat Dr. Perlewitz.)[14])

Wetterlage: Dichte stra-cu-Decke ab 50 m bis 550 m; Sicht um 80 m. Weiterhin dichte stra-Schicht von 660 m bis 980 m mit zunehmender Dichte nach oben. Über Gipfel wolkenlos. Beim Abstieg durchgehende Wolkenschicht von 1020 m bis 50 m, oben Sicht 30 m, nach unten zunehmend.

Der erste Versuch wurde in der oberen stra-Schicht, zwei weitere beim Abstieg durchgeführt. Ein Versuch in 1300 m (über der Wolkendecke) wurde durch die starke Sonneneinstrahlung zu sehr gefälscht.

Versuch 1: $b = 660$ mm $= 880$ mb.
Höhe $= 950$ bis 1000 m.
$t = -4{,}5^0$
Luftmenge $v = 137\,000$ cm^3
Versuchsdauer $= 6$ min.
mittl. Kal.temp. $= -33{,}3^0$

Temperaturzunahme des Kalorm. $d\tau$	$1{,}258^0$
Korr. infolge Einfluß der Wärmeleitung von außen	$= 0{,}140^0$
	$d\tau = 1{,}118^0$

[12]) vergl. Tab. 13, Kohlrausch. Lehrb. d. prakt. Phys. 1930.
[13]) vergl. Volumenkorr. S. 11.
[14]) s. Bericht: Ann. d. Hydr., Sept. 1934.

das entspricht bei einer Wärmekapazität des Kalorimeters von 1217 gkal einer Wärmezufuhr . . Q = 1358 gkal
davon gibt die durchfließende Luft gemäß Gg. 1 S. 7 an das Kalorm. an Wärme ab . . . . . Q_1 = 1075 gkal

der Rest der Wärmezufuhr an das Kalorm. entfällt auf die Kondens.-Wärme des im Kalorimeter kondensierten Wasserdampfs . . . . . Q_2 = 283 gkal

Nach Gg. 2 S. 7 ist $Q_2 = (f - f'_\tau)(D + w)$ gkal
Die mittlere Kondensationswärme ist hier D = 606 gkal
die Schmelzwäre w = 80 gkal
(D + w) = 686 gkal

Bestimmung von f'_τ (Wasserdampfgehalt bei Kalormimetertemperatur und Sättigung in v cm^3 Luft):
bei $-33{,}3^0$ und Sättigung enthält 1 cbm Luft 0,24 gr. Wasserd.[12])

$$0{,}137 \cdot \frac{0{,}001\,142}{0{,}001\,279}\ \text{cbm}$$ [13]) Luft 0,03 gr. Wasserd. $(= f'_\tau)$

Es ist $Q_2 = (f - f'_\tau) \cdot (D + w)$
also $283 = (f - 0{,}03) \cdot 686$
$f = 0{,}44$ gr/v ccm
die absolute Feuchte bei t^0 $(-4{,}5^0)$ F 3,23 gr/cbm
Wasserdampfgehalt bei Sättigung und t^0 F' 3,37 gr/cbm [12])
Somit erhalten wir eine relative Feuchtigkeit von 96%.

Versuch 2: b = 660 mm = 880 mb (Abstieg)
Höhe = 960 m
$t = -4{,}6^0$
v = 91 200 cm^3
Versuchsdauer = 4 min.
Temperaturerhöhung im Kalorimeter $d\tau = 0{,}626^0$
das entspricht einer Wärmemenge Q 769 gkal
Wärmeabgabe der durchfl. Luft Q_1 = 589 gkal
Kondensationswärme also Q_2 = 180 gkal
Wir erhalten eine relative Feuchtigkeit von 97%.

Versuch 3: b = 685 mm = 913 mb
Höhe = 670 m
$t = -3{,}0^0$
v = 119000 cm^3
Versuchsdauer = 5 min.
erhaltene relative Feuchtigkeit: 103%.

Ergebnis: Die gemessenen relativen Feuchtigkeiten in einer stra-Schicht schwanken ca. $\pm$ 3% um 100%. Wir dürfen das Einzelergebnis nicht zu stark bewerten, da diese Versuche die ersten in der

freien Atmosphäre waren, wenngleich im Freiballon genügend Zeit und Ruhe zur Durchführung der Experimente vorhanden war. Erschwerend kam bei diesen Messungen hinzu, daß die Kondensationswärme (Q_2) nur ein Drittel von der Wärmeabgabe der durchfließenden Luft ausmachte. Wir können mit dem Ergebnis, daß wir im Mittel bei drei Versuchen 99% relative Feuchtigkeit in einer stra-Schicht erhielten, zufrieden sein.

Um aber auch geringe Übersättigungen einwandfrei konstatieren zu können, mußte die Meßgenauigkeit noch erhöht werden, die Schwankungen der Ergebnisse verringert werden.

Die Apparatur wurde technisch nochmals durchgearbeitet. Bei den weiteren Messungen im Laboratorium wurde das Kalorimeter während des Versuchs dauernd leicht geschüttelt. Die Meßreihe soll hier wiedergegeben werden:

Psychrometer		relative Feuchtigk. (Psychr.)	Kal. temp.	Wärmeabgabe		relative Feuchtigk. (Kalorim.)
				der Luft	d. kondes. Wasserd.	
t^0	t'^0	%	τ	gkal	gkal	%
19,4°	15,8°	69	2,1°	572	419	69
19,6	16,0	69	3,1	540	398	68
19,7	16,1	69	4,0	513	375	68
20,0	16,4	70	6,4	431	320	69
20,1	16,5	70	7,1	425	293	68
20,3	16,7	70	7,8	409	302	70
21,7	18,2	72	1,8	649	631	74
22,0	18,7	73	3,3	611	534	70
21,8	18,4	73	6,1	520	499	73
22,1	18,7	73	7,0	495	474	73
22,2	18,9	73	8,3	455	406	72
22,3	18,9	73	10,5	383	332	72
22,5	19,2	74	11,3	360	342	75
22,6	19,3	74	11,9	348	301	73
20,0	17,2	75	4,2	252	244	77
20,0	17,4	78	4,9	230	236	80
20,2	17,4	76	5,5	238	202	72
20,3	17,6	77	6,0	229	220	77
20,4	18,0	79	6,6	221	233	81

Es wurden im allgemeinen ca. 117000 cm^3, in den letzten fünf Versuchen 56000 cm^3 Luft durchgesogen.

Ein paar Vergleichsmessungen mit Schwefelsäureabsorption zeigten z. B.

Psychrometer $t = 20{,}3^0$, $t' = 16{,}8^0$ } rel. Fgk. 71%; mittels Schwefesäureabsorpt. = 70% rel. Fgk.

$t = 20{,}4^0$, $t' = 17{,}4^0$ } rel. Fgk. = 74% 72% durch Absorption.

Die Ergebnisse in der Versuchsreihe zeigen eine mittlere Abweichung von 0,5% – die Schwankungen liegen hier zwischen +2%.

Die Methode arbeitet hinreichend genau, zugleich aber haben wir hierdurch eine Sicherheit dafür, daß die Sprungsche Formel (Gg. 15 S. 19) für das Psychrometer uns zufriedenstellende Ergebnisse vermittelt. —

Es ist auch an einigen Beispielen die Kontrollrechnung, wie wir sie auf S. 22 angeführt haben, durchgeführt. Setzen wir in unsere Bestimmungsgg. 10 S. 14 für den Wasserdampfgehalt f in v cm^3 Luft statt der wahren Lufttemperatur die des feuchten Thermometers ein, so erhielten wir immer um 100% rel. Feuchtigkeit. Wir haben darin den Beweis für die Richtigkeit der Experimente.

Benutzen wir für die Bestimmung des Wasserdampfgehalts die Gg. 19 S. 20, wie wir sie abgeleitet haben bei Messungen in übersättigten Gebieten, auch bei Feuchtigkeiten unter 100% — indem wir auch jetzt die Temperatur des feuchten Thermometers in diese Gg. einsetzen, so erhalten wir dasselbe Ergebnis, wie wir es durch Psychrometer oder die Bestimmungsgg. 10 erhalten haben — ein Beweis dafür, daß die Bestimmungsgg. 19 anwendbar ist. —

Wir haben somit durch Experimente festgestellt, daß eine Feuchtigkeits- — oder besser Wasserdampfgehalts- — bestimmung auf kalorimetrische Methode, wie sie in dieser Arbeit ausgeführt ist, uns hinreichend genaue Ergebnisse vermittelt. Wir haben weiterhin festgestellt, daß diese Methode auch zu Wasserdampfgehaltsbestimmungen in übersättigten Gebieten verwendungsfähig ist — hier ist sie unabhängig einmal von den bereits in der Wolke kondensierten Wassertröpfchen und andererseits von der infolge Kondensation des übersättigten Wasserdampfs am Thermometer gefälschten wahren Lufttemperatur. —

Auf Anregung von Herrn Dr. H. G. Müller stellte mir Herr Prof. Wigand an der Universität Hamburg die Aufgabe, die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Methode zu Feuchtigkeitsmessungen auszuarbeiten. —

Der leider allzufrühe Tod meines verehrten Lehrers machte einen Wechsel des Arbeitsplatzes notwendig. Herr Prof. H. Koppe nahm mich zeitweilig in seinem Institut für Flugzeugmeßtechnik in Braunschweig auf. An der Wetterflugstelle Darmstadt konnte ich die Arbeit beenden.

Herrn Dr. H. G. Müller verdanke ich die Möglichkeit, die Arbeit, trotz des Todes meines Lehrers, bis zum Ende durchzuführen. Herrn Prof. Koppe und dem Reichsamt für Wetterdienst danke ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes für mich.

Herrn Prof. F. Linke an der Universität Frankfurt bin ich zu großem Danke verpflichtet, daß er mit mir die Arbeit besprach und die Durchsicht und Begutachtung übernahm.

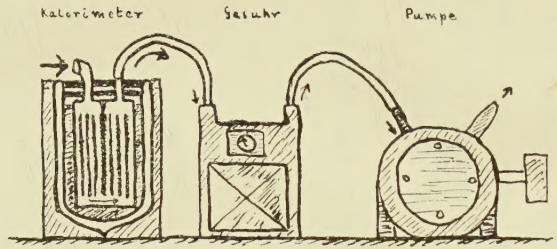

Fig. 1. Versuchsanordnung.

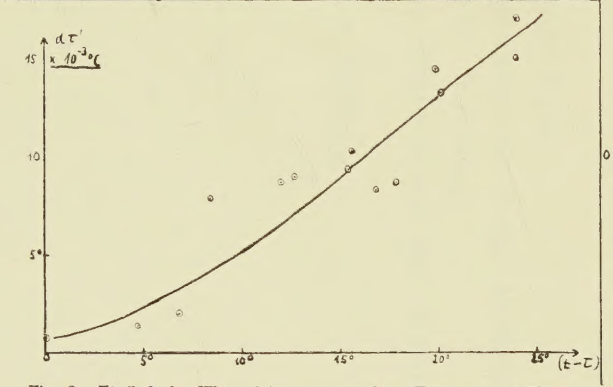

Fig. 3. Einfluß der Wärmeleitung von außen. Temperaturerhöhung des Kalorimeters in °c/min in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz: Außenluft-Kalorimeter –

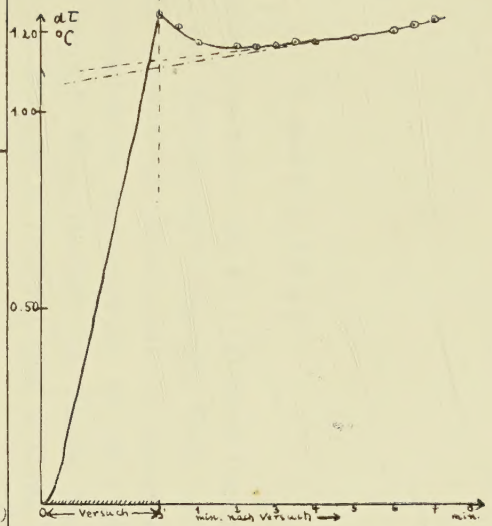

Fig. 2. Temperaturverlauf während und nach einem Versuch
Einfluß der Wärmeleitung von außen:
während des Versuchs — — — — —
nach dem Versuch —.—.—.—.—

Lebenslauf

Am 18. Dezember 1909 wurde ich, Paul Gerhard Hermann Odin Kothe, als Sohn des Rechtsanwalts Friedrich Kothe zu Königslutter geboren. Ich besuchte die Grundschule in Königslutter und das Reform-Realgymnasium in Braunschweig, wo ich Ostern 1929 die Reifeprüfung bestand. Dann studierte ich Physik, Mathematik und Meteorologie drei Semester in Freiburg, zwei in Berlin und drei in Hamburg.

Ich bin deutscher Reichsangehöriger.

Meine Lehrer waren hauptsächlich die Herren Professoren:

Heffter, Mie und Ansel in Freiburg,

von Ficker, Defant, Bieberbach und Wehnelt in Berlin,

Wigand und Schulz in Hamburg.